

(54) AMINOACID DERIVATIVE PREPARATION AND HERBICIDE

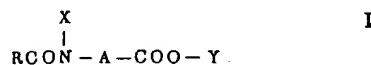
(11) 61-134360 (A) (43) 21.6.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-258118 (22) 5.12.1984
 (71) SANYO CHEM IND LTD (72) TETSUO TAKEMATSU(5)
 (51) Int. Cl.⁴ C07C103/84, A01N37/46, C07C102/00

NEW MATERIAL: A compound of formula I (R is formula II ~ formula IV; X is H, 1~4C alkyl; A is residue of aminoacid; Y is H, 1~10C alkyl).

EXAMPLE: N-(1,4-Dihydro- α -naphthoyl)glycine.

USE: Herbicide: It is used as a herbicide against weeds in rice plant paddies and in crop fields. It may be used by foliage or soil treatment. The herbicidal effect is developed within a week after application of the agent.

PREPARATION: The reaction of a compound of formula V (R₃ is H, 1~10C alkyl) with another compound of formula VI (A is residue of aminoacid; X is H, 1~4C alkyl) gives a compound of formula I. The reaction is carried out in the absence or presence of a solvent at 0~200°C, preferably 5~130°C, usually for 0.1~5.0hr. When a basic compound such as sodium hydroxide and N-methyl-2-chloropyridium iodide are added to effect the reaction.



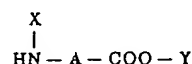
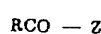
II



III



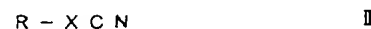
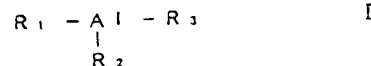
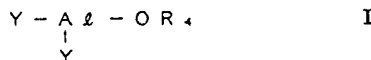
IV

**(54) PRODUCTION OF DIAMINOMALEONITRILE**

(11) 61-134362 (A) (43) 21.6.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-254079 (22) 3.12.1984
 (71) NIPPO KAGAKU K.K. (72) SATOSHI SOGABE
 (51) Int. Cl.⁴ C07C121/45, C07C120/00//B01J31/02, B01J31/14

PURPOSE: The polymerization of cyanic acid is effected in the presence of a combined catalyst of aluminum alcoholate or alkylaluminum with a specific aromatic compound as a cocatalyst to give the titled compound of high purity which is suitable for use as a synthetic intermediate of medicines.

CONSTITUTION: The polymerization of cyanic acid is effected using a catalyst selected from aluminum alcoholates of formula I (R₄ is hydrocarbon of 10C; Y is OR₄), alkylaluminum of formula II (R₁ is 1~10C alkyl; R₂, R₃ is halogen, 1~10C alkyl) and their derivative and a cocatalyst of an aromatic compound of formula III (R is substituted or unsubstituted aryl; X is O, S, Se) to give the objective diaminomaleonitrile. The reaction rate is very high and the content of diaminomaleonitrile in the polymerization product is high as much as 80%, thus the purification process can be simplified.

**(54) 6-SUBSTITUTED NAPHTHALENE-2-CARBOXYLIC ACID 3-HALOGENO-4-CYANOPHENYL ESTER**

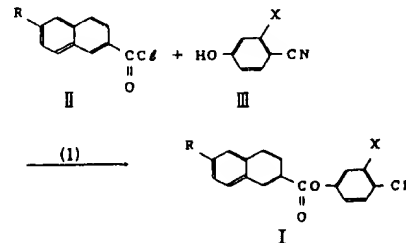
(11) 61-134364 (A) (43) 21.6.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-255268 (22) 3.12.1984
 (71) CHISSO CORP (72) SHIGERU SUGIMORI(7)
 (51) Int. Cl.⁴ C07C121/75, C09K19/32, C09K19/46

NEW MATERIAL: A compound of formula I (R is 1~10C alkyl, alkoxy; X is halogen).

EXAMPLE: 3-Fluoro-4-cyanophenyl 6-pentyl-naphthalene-2-carboxylate.

USE: A constituent of liquid crystal compositions: it has large dielectric and optical anisotropy and shows good compatibility with other constituents in combination.

PREPARATION: The reaction of naphthalenecarboxylic acid chloride of formula II with 3-halogeno-4-cyanophenol of formula III is carried out in the presence of pyridine to give the compound of formula I. The use of a composition containing the same gives a liquid crystal display elements of low drive voltage.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-134364

⑬ Int. Cl.⁴

C 07 C 121/75
C 09 K 19/32
19/46

識別記号

庁内整理番号

7451-4H
6556-4H
6556-4H

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月21日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 6-置換ナフタレン-2-カルボン酸-3-ハロゲン-4-シアノ
フェニルエステル

⑯ 特 願 昭59-255268

⑰ 出 願 昭59(1984)12月3日

⑱ 発 明 者	杉 森 滋	藤沢市藤沢2493番地の10
⑱ 発 明 者	磯 山 豊 志 郎	横浜市金沢区乙船町10番3号
⑱ 発 明 者	後 藤 泰 行	横浜市金沢区柴町32番4号
⑱ 発 明 者	濁 川 和 則	横浜市金沢区乙船町10番3号
⑱ 発 明 者	小 川 哲 也	横浜市金沢区乙船町10番1号
⑱ 発 明 者	北 野 喜 誠	横浜市金沢区六浦町1053番地
⑱ 発 明 者	吉 田 尚 之	鎌倉市梶原5丁目2番A7-202
⑱ 発 明 者	古 川 義 人	横浜市金沢区乙船町10番2号
⑲ 出 願 人	チ ッ ソ 株 式 会 社	大阪市北区中之島3丁目6番32号
⑳ 代 理 人	弁理士 佐々井 弥太郎	外1名

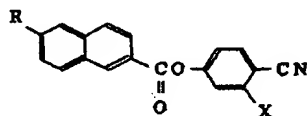
明 細 書

1. 発明の名称

6-置換ナフタレン-2-カルボン酸-3-
-ハロゲン-4-シアノフェニルエステル

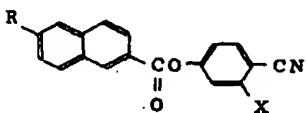
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、Rは炭素数1ないし10のアルキル基またはアルコキシ基、Xはハロゲン基であることを示す)で表わされる6-置換ナフタレン-2-カルボン酸-3-ハロゲン-4-シアノフェニルエステル。

(2) 一般式



(式中、Rは炭素数1ないし10のアルキル

基またはアルコキシ基、Xはハロゲン基であることを示す)で表わされる6-置換ナフタレン-2-カルボン酸-3-ハロゲン-4-シアノフェニルエステルを含有することを特徴とする液晶組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な液晶性化合物および該化合物を含有する液晶組成物に関する。

(従来の技術)

液晶を利用した表示素子は時計、電卓等に広く使用されている。これらの液晶表示素子は液晶物質の光学異方性および誘電異方性を利用したものである。液晶相にはネマチック液晶相、スメクチック液晶相、コレステリック液晶相があり、そのうちネマチック液晶を利用したものが最も広く実用化されている。それらには液晶表示に応用されている電気光学効果に対応して、TN(ねじれネマチック)型、D8(動的散乱)型、ゲスト・ホスト型、DAP型等の表示素子

があり、それぞれに使用される液晶物質は自然界のなるべく広い温度範囲で液晶相を示すものが望ましい。現在のところ単一の液晶物質でそのような条件をみたす物質はなく、数種の液晶物質またはさらに非液晶物質を混合して実用に供している。これらの物質は水分、光、熱、空気等に対しても安定であることを要求されている。

最近、特に低電圧で駆動できる液晶表示素子に対する要求が高まり、そのような要求を充たすためには通常誘電率の異方性値（以下 $\Delta\epsilon$ と略記する）の大きい液晶組成物が必要となつてきている。

一般的に $\Delta\epsilon$ 値の大きい液晶組成物を得るには、 $\Delta\epsilon$ 値のできるだけ大きい成分を使用すればよいが、その場合他の成分との相溶性がよく、かつ得られる組成物の液晶温度範囲を広げるか少くともせざるを得ないことが必要である。また、光学異方性（以下 Δn と略記する）の大きな液晶組成物は、液晶表示素子の基板間距離の部分的不均

一による色むらの発生を抑制でき、基板間距離を小さくできるため、同じ印加電圧でも電界強度を大きくできるなどの利点がある。そのため、 Δn の大きな液晶性化合物の出現が要望されている。

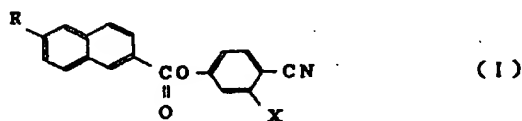
〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上記問題点を解決することが目的であり、第一の目的は液晶組成物の構成成分として使用可能な新規な化合物を提供することであり、また、 $\Delta\epsilon$ と Δn ができるだけ大きく、他の成分と使用した際、相溶性がよく、少なくとも液晶温度範囲が小さくならない液晶性化合物を提供することである。

第2の目的は新規な液晶性化合物を含む $\Delta\epsilon$ と Δn が大きい液晶組成物を提供することである。

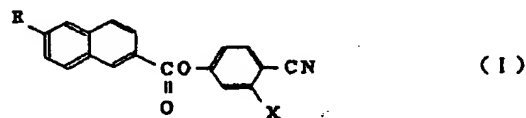
〔発明の構成〕

本発明の第1の発明である6-置換ナフタレン-2-カルボン酸-3-ハログノ-4-シアノフェニルエステル（以下本発明の化合物という）は、一般式



（式中、Rは炭素数1ないし10のアルキル基またはアルコキシ基、Xはハロゲン基であることを示す）で表わされることを特徴とする。

本発明の第2の発明の液晶組成物は、一般式



（式中、Rは炭素数1ないし10のアルキル基またはアルコキシ基、Xはハロゲン基であることを示す）で表わされる6-置換ナフタレン-2-カルボン酸-3-ハログノ-4-シアノフェニルエステルを含有することを特徴とする。

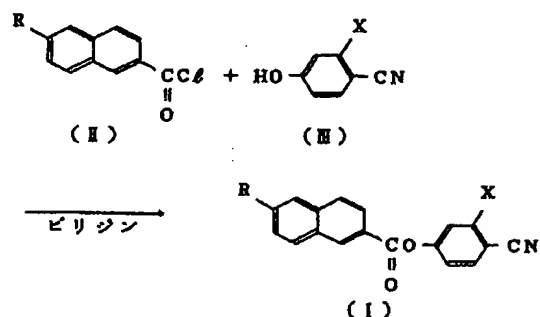
本発明の化合物は、式(I)に示す6-置換ナフタレン-2-カルボン酸-3-ハログノ-4-シアノフェニルエステルである。詳しくは6-

アルキルナフタレン-2-カルボン酸-3-ハログノ-4-シアノフェニルエステルまたは6-アルコキシナフタレン-2-カルボン酸-3-ハログノ-4-シアノフェニルエステルである。

本発明の化合物を更に詳しく説明すると、式(I)のRはアルキル基またはアルコキシ基であり、具体的なアルキル基としては、直鎖アルキル基ではメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクテール、n-ノニル、n-デシルであり、分岐アルキル基のものではi-プロピル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1-メチルペンチル、1-エチルペンチル、2-メチルペンチル、1-メチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1-メチルヘプチルなどである。アルコキシ基としては、前述の直鎖または分岐を有するアルキル基に対応するアルコキシ基をあげることができる。また、ハ

ロゲン基のXとしては、F、Cl、Brをあげることができる。

本発明の化合物を製造する方法は、下記の反応式で示すことができる。



(式中のRおよびXは、前記と同じである)すなわち、対応するナフタレンカルボン酸クロリド(式(II))と3-ハロゲノ-4-シアノフェニール(式(III))をピリジン存在下で反応させ、6-置換ナフタレン-2-カルボン酸-3-ハロゲノ-4-シアノフェニルエステル(式(I))を得ることができる。

4-アルコキシベンジリデン-4-シアノアニリンなど、ビフェニル系液晶化合物としては、4-アルキル-4-シアノビフェニル、4-アルコキシ-4-シアノビフェニル、4-アルコキシ-4-アルキルビフェニルなど、フェニルシクロヘキサン系液晶化合物としてはトランス-4-アルキル-(4-シアノフェニル)シクロヘキサン、トランス-4-アルキル-(4-アルコキシフェニル)シクロヘキサンなど、複素環系液晶化合物としては5-アルキル-2-(4-シアノフェニル)-1,3-ジオキサン、5-アルキル-2-(4-シアノフェニル)ピリミジン、5-シアノ-2-(4-アルキルフェニル)ピリミジンなどをあげることができる。

本発明の組成物における本発明の化合物の含有量は、混合する他の成分の種類によつて異なる、通常他の成分に対して1~30重量%、好ましくは5~15重量%である。具体例としては、たとえばトランス-4-アルキル-(4-シアノフェニル)シクロヘキサンの1~数種の

本発明の液晶組成物は、前述の一般式(I)で示す本発明の化合物を含有することを特とするが、更に詳しく説明する。

本発明の液晶組成物の成分に^{使用}できる本発明の化合物以外の他の成分としては、例えばエステル系、シッフ塩基系、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、複素環系等の液晶化合物をあげることができる。たとえばエステル系液晶化合物としてはトランス-4-アルキルシクロヘキサンカルボン酸-4-アルキルフェニルエステル、トランス-4-アルキルシクロヘキサンカルボン酸-4-アルコキシフェニルエステル、4-アルコキシ安息香酸-4-アルキルフェニルエステル、4-アルキル安息香酸-4-シアノフェニルエステル、4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)安息香酸-4-シアノフェニルエステルなど、シッフ塩基系液晶化合物としては4-アルコキシベンジリデン-4-アルカノイルオキシアニリン、4-アルコキシベンジリデン-4-アルキルアニリン、

混合物85~95重量%、本発明の化合物5~15重量%の組成物をあげることができる。

さらに上記組成物のトランス-4-アルキル-(4-シアノフェニル)シクロヘキサンの1~数種の混合物の具体例としては、トランス-4-プロピル-(4-シアノフェニル)シクロヘキサン20~35重量%、トランス-4-ペンチル-(4-シアノフェニル)シクロヘキサン30~45重量%、トランス-4-ヘプチル-(4-シアノフェニル)シクロヘキサン20~35重量%のものをあげることができる。

[発明の効果]

本発明の化合物の発明の効果は第1に液晶組成物の構成成分として相溶性のよい従来存在しなかつた新規な化合物である6-アルキルナフタレン-2-カルボン酸-3-ハロゲノ-4-シアノフェニルエステルまたは6-アルコキシナフタレン-2-カルボン酸-3-ハロゲノ-4-シアノフェニルエステルを提供できたことである。第2には本発明の化合物の d_4^{20} は+3.0

程度であることであり、そのため他の成分に少量添加することにより得られる液晶組成物の d_n を増加させることができ、その液晶組成物を利用した液晶表示素子の駆動電圧を低下させることができる成分として有用なことである。

第3には本発明の化合物の等方液相転移点(以下N-I点と略記する)はいずれも100℃前後であるため、液晶組成物の一成分として少量添加することにより、液晶組成物のN-I点を上昇させることができることである。

第4にはさらに本発明の化合物の d_n は0.21程度であるため、少量の添加により液晶組成物の d_n を増加させることができることである。

本発明の組成物の発明の効果は、第1に新規な化合物を含む従来なかつた液晶組成物を提供したことである。第2に d_n , d_{11} が大きいことである。第3にN-Iの高いことである。第4に本発明の組成物を利用することによつて駆動電圧の低い液晶表示素子を得られることである。

-N点と略記する)は64.4℃で、N-I点は104.4℃であつた。また、元素分析値はC: 76.85%, H: 5.70%, 計算値C: 76.44%, H: 5.58%であつた。また、トランス-4-フルキル-(4-シアノフェニル)シクロヘキサン系液晶組成物にこのものを混合して外挿法によつて求めた d_n と d_{11} の値は、それぞれ+3.52、0.212であつた。

実施例2~4

実施例1における6-ベンチルナフタレン-2-カルボン酸クロリドに替えて対応する酸クロリドを使用した以外は、実施例1に準じた操作を行ない、6-ヘプチルナフタレン-2-カルボン酸-3-フルオロ-4-シアノフェニルエステル、6-ベンチルオキシナフタレン-2-カルボン酸-3-フルオロ-4-シアノフェニルエステル、6-オクタールオキシナフタレン-2-カルボン酸-3-フルオロ-4-シアノフェニルエステルを製造した。これらの化合物の相転移点と元素分析の結果を実施例1の結果

[実施例]

以下に述べる実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

6-ベンチルナフタレン-2-カルボン酸-3-フルオロ-4-シアノフェニルエステル
3-フルオロ-4-シアノフェニル 1.2g (0.0087mol)をピリジン5mlに溶解し撹拌しながら、6-ベンチルナフタレン-2-カルボン酸クロリド2.2g (0.0083mol)を加えた。その後一晩放置し、トルエン50mlを加え水にあげた。層状に分離したトルエン層を6N-塩酸、2N-水酸化ナトリウム水溶液、次いで洗滌した後無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥した。減圧下にてトルエンを留去して得た白色の固体をエタノールを用いて再結晶し、目的物である6-ベンチルナフタレン-2-カルボン酸-3-フルオロ-4-シアノフェニルエステル2.0g (0.0055mol)を得た(収率63%)。このものの結晶-ネマチック相転移点(以下C

と共に第1表に示す。

第1表

実施例	(試)における	相転移点(℃)	元素分析結果 (重量%)	示性式計算値 (重量%)	
				C	H
1	C ₂ H ₁₁	64.4 N-I点 104.4	76.85 5.70	76.44 5.58	6.21
2	C ₇ H ₁₃	49.0 N-I点 97.3	77.39 6.18	77.10 5.94	6.34
3	C ₈ H ₁₇ O	124.2 (121.9) N-I点 111.4	73.57 5.49	73.20 5.34	6.25
4	C ₈ H ₁₇ O	72.2 N-I点 111.4	74.61 6.30	74.44 6.25	6.25

* () 内のN-I点はモノトロピックであることを表わす。

実施例5 (応用例)

トランス-4-プロピル-(4-シアノフェニル)	
シクロヘキササン	30重量%
トランス-4-ペンチル-(4-シアノフェニル)	
シクロヘキササン	40重量%
トランス-4-ヘプチル-(4-シアノフェニル)	
シクロヘキササン	30重量%

なる組成の液晶混合物(A)のN-I点は52.1℃、 $\Delta\epsilon$ の値は+11.2、 Δn の値は0.119である。液晶セルとして酸化ケイ素をコーティングし、ラビング処理した酸化スズ透明電極を有する基板を対向させ(組立てた、電極間距離が10 μ m)のものを用意し、上記の液晶混合物(A)を封入して20℃でその特性を測定したところ、しきい電圧(以下 V_{th} と略記する)は1.54V、飽和電圧(以下 V_s と略記する)は2.13Vであった。

この液晶混合物(A)85重量%に本発明の実施例1で製造した6-ペンチルナフタレン-2-カルボン酸-3-フルオロ-4-シアノフェニルエステル15重量%を溶解した組成物のN-

I点は57.7℃に上昇し、 $\Delta\epsilon$ の値は+14.8、 Δn の値は0.133とそれぞれ大幅に増加した。そして該組成物を用いた前述と同じ液晶セルに封入したものの特性については、 V_{th} が1.38V、 V_{sat} が1.87Vとそれぞれ大幅に低下した。

以上

特許出願人

テッソ株式会社

代理人 弁理士

佐々井 剛太郎

同上

野 中 克 彦